



TITLE:

Development of Photoelectrodes of Visible Light  
Responsive Semiconductors Loaded on Carbon Microfiber  
Felts with Three-dimensional Structure for Efficient Water  
Splitting( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Homura, Hiroya

---

CITATION:

Homura, Hiroya. Development of Photoelectrodes of Visible Light Responsive Semiconductors Loaded on Carbon Microfiber Felts with Three-dimensional Structure for Efficient Water Splitting. 京都大学, 2019, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2019-03-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21775>

RIGHT:

許諾条件により本文は2020-03-01に公開; 許諾条件により要旨は2019-06-01に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	法邑 宏八
論文題目	Development of Photoanodes of Visible Light Responsive Semiconductors Loaded on Carbon Microfiber Felts with Three-dimensional Structure for Efficient Water Splitting（三次元構造炭素繊維布を導電基材とする高効率可視光水分解用光電極の開発）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、太陽光エネルギーを利用したクリーンな水素製造技術として期待される半導体材料を用いる水の光分解系において、その高効率化の鍵を担う光電極の高性能化を目的として、カーボンファイバーからなる三次元構造炭素繊維布を導電性基材として用い、その表面に各種半導体粒子を固定化させた新規形状の可視光応答型光アノードおよび光カソードの開発を行った研究成果をまとめたものであり、序論および5章で構成されている。</p> <p>第1章では、炭素繊維布がカーボンファイバーの三次元ネットワーク構造からなり、それゆえに高い導電性と多孔質構造を兼ね備えることに着目して、可視光応答型 n 型半導体の1つである酸化タングステンをカーボンファイバー表面上に微粒子として均一に固定化することによって、光アノード全体での十分な光吸収量を確保するとともに、光吸収によって生成した励起電子のカーボンファイバーへの速やかな注入を実現することで、従来型の多孔質酸化タングステン光アノードを上回る性能を実証している。酸化タングステンの前駆体として、その安定性から水溶性のアンモニウムメタタングステートを選定しているが、炭素繊維布のカーボンファイバーの高い疎水性ゆえに直接の固定化は困難であった。そこで炭素繊維布を予め適切な温度で焼成してカーボンファイバー表面をある程度親水化し、さらに原料水溶液にポリエチレングリコールを加えて粘性とカーボンファイバーとの親和性を増大させて用いることにより、原料溶液の含浸と空气中焼成という極めて簡便な手法で、酸化タングステン微粒子をカーボンファイバー上に均一に固定化できることを見出している。この際、一部の酸化タングステン微粒子がファイバー間の間隙にも固定化されたが、含浸時に余分な溶液を吸着除去することによって、間隙への担持量を抑制できることも示している。電子供与体である 2-プロパノール存在下での光電変換能評価から、ファイバー上に直接固定化された粒子のみならず、間隙に担持された酸化タングステン粒子も多少効率が低いながらも光電変換に寄与することを明らかにしている。作製条件の最適化により、よく知られた高性能多孔質酸化タングステン光アノードを上回る光電変換能を実証し、炭素繊維布が高性能光電極の導電性基材として有望であることを示している。</p> <p>第2章では、第1章で得られた酸化タングステン光アノードのさらなる最適化と水の酸化反応への適用を目的とし、特に前駆体溶液含浸後の焼成温度が、酸化タングステン粒子上における水の酸化（酸素生成）に与える影響を詳細に検討している。最適条件下で調製した酸化タングステン光アノードは、水の酸化に対しても従来型多孔質酸化タングステン光アノードより高い性能を示し、特に可視光領域における光電変換効率が高いことを明らかにしている。適切な電位を印加した状態で可視光の照射を行うと、ほぼ定常的なアノード光電流とこれに対応した酸素生成が確認され、炭素繊維布が水分解用光アノードの導電性基材としても有望であることを示している。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	法邑 宏八
<p>第3章では、太陽電池材料として広く研究されている p 型半導体のひとつである銅-インジウム硫化物に着目し、これを炭素繊維布に固定化した高性能光カソードの作製を検討している。一般的な電析による銅とインジウムの逐次堆積とこれに続く硫化処理による合成法では、炭素繊維布の内層のカーボンファイバー上にはほとんど粒子が固定化されないが、新規アークプラズマ蒸着法を適用し適切な条件で金属蒸着を行うと炭素繊維布の内層のファイバー上にも比較的均一に金属が蒸着され、かつファイバー裏面にも蒸着されることで炭素繊維布全体に銅-インジウム硫化物がほぼ均一に固定化できることを見出している。モリブデン金属薄膜の導電基板上に銅-インジウム硫化物の緻密膜を堆積させた従来型の光カソードに比べ、本手法で作製した三次元構造の銅-インジウム硫化物光カソードは高い光電流を示し、かつ 100% のファラデー効率で水素生成が進行することを実証し、炭素繊維布が高性能光カソードの導電性基材としても有望であることを示している。</p> <p>第4章では、炭素繊維布が非酸素存在下であれば 1000 °C 程度までの高い耐熱性を有することに着目し、この性質を活かした新規な光電極の作製法を開発している。酸窒化タンタルや窒化タンタルなどの（オキシ）ナイトライド系半導体は、可視光吸収可能なバンドギャップと水の酸化還元が可能なバンドレベルを有することから水分解用光アノード材料として有望視されているが、これらは酸化物前駆体をアンモニア気流中において 850 °C 以上で窒化して合成されるため、その光電極作製手法には大きな制約があった。そこで前駆体となる酸化タンタル粒子を電気泳動法により炭素繊維布のカーボンファイバー上に堆積させ、その後アンモニア気流下で加熱することで、カーボンファイバー上で直接窒化タンタルへと相転移させ固定化できることを見出している。最適化条件で得られた窒化タンタル電極は、従来法で得られた多孔質窒化タンタル電極より高いアノード光電流を示していることから、本手法が高性能（オキシ）ナイトライド系光アノードの作製手法として有望であることを示している。</p> <p>第5章では、第3章において得られた銅-インジウム硫化物光カソードと、酸窒化タンタル光アノードを組み合わせたタンデムセルを構築し、外部からのバイアスを投入しない自立型の可視光水分解を試みている。これまでに酸窒化タンタルに酸化コバルトを助触媒として担持した光アノードが高い性能を示すことが報告されているが、その光アノード電流の立ち上がり電位が、銅-インジウム硫化物光カソードの光カソード電流の立ち上がり電位と十分にオーバーラップしないことから、より負側の電位で水を酸化できるリン酸コバルト種一酸化コバルト種共担持型酸窒化タンタル光アノードを開発している。これを銅-インジウム硫化物光カソードと組み合わせたタンデム型セルを構築し可視光照射を行うことで、外部からのバイアスを印加しなくとも光電流が発生し、かつこれに対応した水素と酸素が生成することを見出し、外部からのバイアスを必要としない自立型可視光水分解を達成している。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、高効率水分解用の光電極開発を目的として、カーボンファイバーからなる三次元構造炭素繊維布を導電性基材として用い、その表面に各種半導体粒子を固定化させた新規形状の可視光応答型光アノードおよび光カソードの開発を行った研究成果をまとめたものであり、序論および5章で構成され、得られた成果の概要は以下の通りである。

第1章では、炭素繊維布上へ n 型半導体である酸化タングステンを固定化した光アノードの作製を検討している。タングステン源を含む原料水溶液にポリエチレングリコールを添加し、これを適切な前処理により表面を親水化した炭素繊維布に含浸・焼成することにより、カーボンファイバー上にはほぼ単層の酸化タングステン粒子が均一に担持され、結果として高い光電変換能を示すことを明らかにした。第2章では、第1章で得られた酸化タングステン光アノードのさらなる最適化と水の酸化反応への適用を検討し、可視光照射下において従来型の多孔質光電極よりも高効率かつ安定に酸素生成が進行することを実証している。

第3章では、p 型半導体である銅-インジウム硫化物を炭素繊維布に固定化した光カソードの作製を行っている。アークプラズマ蒸着法を用いて、銅とインジウムをカーボンファイバー上に逐次堆積させ、硫化水素気流中で加熱することにより、炭素繊維布全体にはほぼ均一に銅-インジウム硫化物の層が固定化されることを見出した。本手法で調製した三次元構造光カソードが従来型の緻密層からなる銅-インジウム硫化物光アノードよりも高い光電変換効率を示し、かつ 100%のファラデー効率で水素生成が進行することを実証している。

第4章では、炭素繊維布上の非酸素存在下での高い熱安定性に着目し、カーボンファイバー上に担持した酸化タンタルをアンモニア気流下での高温焼成によって直接窒化タンタルへと変換できることを初めて見出し、得られた窒化タンタル光アノードが従来法でえたものより高い光電変換能を示すことを明らかにしている。

第5章では、第3章において得られた光カソードと、酸窒化タンタル系光アノードからなるタンデム型の水分解セルを構築し、外部からバイアスを印加しない自立型の可視光水分解を実証している。

これらの成果は、炭素繊維布が光電極の導電性基材として利用可能であることのみならず、水分解用光電極の新たな高性能化指針を示したことから、太陽光水素製造システムの実現に向けた有用な知見を与えるものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成31年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。